

**AFTER-TREATMENT OF THERMOPLASTIC FLUOROPOLYMER****Publication number:** JP9183812**Publication date:** 1997-07-15**Inventor:** GOLDMANN GERHARD DR (DE); HINTZER KLAUS DR (DE); LOEHR GERNOT DR (DE); MAYER LUDWIG DR (DE)**Applicant:** DYNEON GMBH (DE)**Classification:****- international:** C08F14/18; C08F6/00; C08F6/06; C08F8/30; C08F14/00; C08F6/00; C08F8/00; C08F14/00; (IPC1-7): C08F6/00; C08F14/18**- european:** C08F8/30**Application number:** JP19960341979 19961220**Priority number(s):** DE19951047909 19951221**Also published as:**EP0780403 (A2)  
US5861464 (A1)  
EP0780403 (A3)  
DE19547909 (A1)  
EP0780403 (B1)

more &gt;&gt;

**Report a data error here**

Abstract not available for JP9183812

Abstract of corresponding document: **EP0780403**

In the after-treatment of a thermoplastic fluoropolymer (I), (I) is treated with an aqueous ammonia-containing solution.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183812

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 6/00	M F P		C 0 8 F 6/00	M F P
14/18	M K K		14/18	M K K

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-341979  
(22) 出願日 平成8年(1996)12月20日  
(31) 優先権主張番号 1 9 5 4 7 9 0 9 : 2  
(32) 優先日 1995年12月21日  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 596183538  
デユネオン・ゲゼルシャフト・ミト・ベシ  
ユレンクテル・ハフツング  
ドイツ連邦共和国、84504 ブルクキルヒ  
エン (番地なし)  
(72) 発明者 ゲルハルト・ゴルトマン  
ドイツ連邦共和国、84524 ノイエッティ  
ング、プロイハウスストラッセ、52  
(72) 発明者 クラウス・ヒントツエル  
ドイツ連邦共和国、84556 カーストル、  
リンデンストラッセ、12  
(74) 代理人 弁理士 江崎 光史 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性フルオロポリマーの後処理方法

(57) 【要約】

【課題】 熱可塑性フルオロポリマーの産業上有用な後処理方法を提供すること。

【解決手段】 ポリマーを、アンモニア含有水性溶液で処理することを特徴とする、熱可塑性フルオロポリマーの後処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリマーを、水性のアンモニア含有溶液で処理することを特徴とする、熱可塑性フルオロポリマーの後処理方法。

【請求項2】 ポリマーを溶融グラニュールの形で処理する請求項1の方法。

【請求項3】 熱可塑性フルオロポリマーの成形品を後処理する請求項1の方法。

【請求項4】 20～130℃の温度において処理する請求項1～3のいずれか一つの方法。

【請求項5】 処理溶液中のアンモニア濃度が、1リットル当たり0.1g以上である請求項1～4のいずれか一つの方法。

【請求項6】 濃度が、1リットル当たり0.3～250gである請求項5の方法。

【請求項7】 テトラフルオロエチレン90～99重量%、及びこれと共重合可能なフッ素化されたオレフィンまたはフッ素化されたエーテル1～10重量%からなるコポリマーを使用する請求項1～6のいずれか一つの方法。

【請求項8】 請求項1、2及び4～7のいずれか一つの方法によって得られたフルオロポリマーを溶融加工方法に使用する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、熱可塑性フルオロポリマーの後処理方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】熱可塑性フルオロポリマーは、そのほとんどが、溶融粒状化(melt-granulation)によって製造されたグラニュールの形で加工されている。溶融粒状化におけるポリマーの仕上げ処理並びにトランスファー成形法または溶融押出法によるグラニュールの二次加工に際して、フルオロポリマーは、これらが安定なパーフルオロ化された末端基を有していない場合には熱分解(thermal degradation)を被る。

【0003】この分解は、最初は鎖の末端から生じるが、鎖の破断によっても起こる。鎖の破断または平均分子量の低下は、溶融粘度の低下から確認することができる。鎖の末端からの分解は、ガス状分解生成物の脱離から確認でき、これは加工中に製品中の気泡を形成させる恐れがある。熱的に不安定な鎖末端は、様々な製造方法の結果として生じ得る。このような末端基は、一方では、各々の場合に使用された開始剤、例えばフッ素化された過酸化物(米国特許第3 642 742号)または過硫酸塩(米国特許第3 635 926号)の結果として(この場合は、最初に生じるスルフェートエステル基が、即座に加水分解してカルボキシル基になる)、他方では、各々の場合に使用した連鎖移動剤の結果として、及びパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)を用いた共重合の場合には、関連のエーテルラジカルの連鎖移動反応によって

(米国特許第3 642 742号)生じ得る。後者の場合は、カルボニルフルオライド( $-\text{CO}-\text{F}$ )基が水の不存在下に形成する。

【0004】例えば、テトラフルオロエチレン及びパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)からコポリマーを製造するに際して、メタノール等のアルコールを連鎖移動剤として使用すると、メチルエステル及びカルビノール末端基を形成させるということが米国特許第4 599 386号から公知である。加えて、 $-\text{CO}-\text{F}$ 及び $-\text{COOH}$ 末端基も生じる。これらの基は、固体ポリマーを、アンモニアガス、あるいはアンモニウム塩、尿素またはビウレット等のアンモニア放出性化合物で処理することによってより安定なカルボキサミド基に転化される。アンモニア放出性化合物を使用した場合は、この処理は溶融物中で行われ、アンモニアガスを使用する場合は、この処理は融点よりも低い温度において行われる。この方法において、 $-\text{CO}-\text{F}$ 及び $-\text{COOH}$ 基がカルボキサミド基に転化されるが、一方連鎖移動剤としてのメタノールから生じた末端基は変化しない。これらの酸性末端基の脱離は、カルビノール基の熱安定性への安定化効果を持つ。更に、この処理は、抽出可能なフッ化物イオンの含有量を著しく低減させる。その結果、そのポリマーは一部の用途において障害となる無機塩の含有量が著しく低い。なぜならば、米国特許第3 642 742号から公知の方法による製造、つまり開始剤として有機過酸化物を用いたパーフルオロ化された溶剤またはクロロフルオロカーボン中での重合においてそれらの無機塩の形成が避けられるからである。しかし、パーフルオロ化された溶剤は高価であり、クロロフルオロカーボンは望ましくない。

【0005】カルボキサミド末端基に関連して更に別の方法が開示されている。米国特許第4 743 658号には、水性媒体中での重合において、アンモニウム塩を重合バッファーとして使用するとアンモニウムカルボキシレート末端基が生じ、これを熱的な後処理においてカルボキサミド末端基(ここでは、この基は不安定なものと考えられている)に転化することが開示されている。それゆえ、溶融加工可能なコポリマーは、 $10^6$ 個の炭素原子当たり、6個未満の $-\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 及び $-\text{COF}$ 末端基が含まれるようになるまで、最初フッ素で次いで不活性ガスで後処理される。

【0006】米国特許第5 115 038号には、テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)とのコポリマーを先ずフッ素で、次いでアンモニアガス、またはアンモニアを放出することができるガス状窒素含有化合物で処理する方法が開示されている。この方法は、 $10^6$ 個の炭素原子当たりのカルボキサミド末端基の含有率を7～20個までに低減させ、そしてカルビノール及び酸フッ化物末端基は実質的に脱離される。

【0007】重合の際にどのようにすれば不安定な末端基の形成を避けることができるかはまだ知られていな

い。例えば、非水性媒体中での重合は、連鎖移動反応によって酸フッ化物末端基の形成を導く。水溶性過酸化物開始剤を用いる水性のフリーラジカル重合によるコポリマーの製造においては、生じる末端基は主にカルボキシル基である(アンモニア性反応溶液においてはカルボキサミド基も生じる)。溶融粒状化中、この酸性基は脱カルボキシル化して、フッ化水素及び二酸化炭素の脱離を伴って末端二重結合を形成し、そしてこの二重結合は大気酸素により酸化されて、フッ化カルボニルの脱離を伴って酸フッ化物末端基を生じる。この酸フッ化物末端基は熱的に不安定であり、フッ化カルボニルを脱離して再び二重結合を形成する恐れがあり、この結果このサイクルが繰り返される可能性がある。更に、末端の二重結合に係る炭素原子がジフルオロカルベンとして脱離し得え、これはフルオロオレフィンの各同族体に付加し得るので、非常に毒性の強いパーフルオロイソブチレンを形成する恐れもある。

【0008】それゆえ、単に例としてここで挙げたこれらの分解反応において生じるガスは、様々な理由から適当な後処理によって除去しなければならない。一つの適当な処理は、空気または不活性ガスを吹込み通過させながら、約100～200℃で脱ガスすることであるが、酸フッ化物基は実質的に残る。これらの基は、貯蔵中でさえ、空気中の湿分により加水分解されて、毒性が強く腐蝕性のフッ化水素を脱離する。取り扱い及び加工中に一層著しい程度で当然生じるであろうこれらの難点は許容することはできない。より効果的な手段は温水中で脱ガスすることであり、この際、酸フッ化物基は完全に加水分解されそして生じたフッ化水素は水性相中に残留する。加えて、水を用いて後処理すると、無機塩が、溶融グラニュールから大部分抽出される。しかしこの際、水が密な溶融グラニュール中に拡散することを避けられず、つまりこの反応はこの拡散によって支配されるため、この方法には非常に時間が要される。更に、フッ化水素の腐蝕性のために、容器材料に高い要求が課せられる。

【0009】

【発明の構成】フッ素化された熱可塑性プラスチックを、水性のアンモニア含有溶液を用いて後処理すると、予期できないほどこの後処理が著しく促進され、そしてこのために使用した容器の腐蝕がほぼ抑えられることがこの度見出された。この方法で処理された溶融グラニュールは変色を示さずそして重金属含有量が低い。二次加工中、特にトランスファー成形中、これらは金型の各部材を僅かにしか腐蝕せず、そして良好な成形品の取出し性(demoldability)を示す。金属を含む製品は、淡いピンク乃至褐色の変色を示す場合があるが、これは本発明により処理された製品には見られない。

【0010】本発明による水性の後処理は、製造の結果生成物中に存在する塩が抽出されるという付加的な利点

を有する。このような塩は、例えば水溶性開始剤から生ずる。塩は、水性の重合方法における助剤、例えばバッファーとしても使用される。これらの塩は比較的非揮発性であるため、熱的な後処理の間の生成物中にも残留する。これらは、特に、エレクトロニクス等の要求事項が多い使用分野において障害となる。

【0011】二次加工においては、これに必要な加工温度が高いため、カルボキサミド末端基は十分に熱的に安定であるとはいえない。例えば、通例の手順によるトランスファー成形法においては、このアミド基の約2/3が、射出成形においては実質全てのアミド基が分解され、 $-CO-F$  または  $-COOH$  基に置き換わる。それゆえ、本発明の更に別の態様においては、最終成形品、特に壁の薄い成形品を後処理する。例えば、成形したばかりの物品を水性のアンモニア含有溶液中に浸すか、または既に冷却した成形品を室温でまたはより高温で後処理することができる。

【0012】当然に、腐蝕の防止は、前もって必要な度々の反応器の洗浄及び生ずるプラントの待ち時間をもなくす。障害となる不安定な末端基の定量的な除去は、上記の通り、ポリマーの加工中の腐蝕を低度なものに抑えるし、更には、トランスファー成形法による加工の際に、造形品を簡単に金型から取出すことができることがわかった。更に、発泡傾向が低められる。

【0013】後処理されるフルオロポリマーは、溶融グラニュール、好ましくは約1～3mmの粒度の溶融グラニュールの形であることができる。フッ素化された熱可塑性プラスチックの本発明による後処理は、大気圧または加圧下に行うことができる。好ましくは、大気圧下または自己発生圧力下に行う。温度は、有利には、圧力によって決まる上限範囲であり、すなわち大気圧においては約100℃である。

【0014】水性のアンモニア性後処理においては、実質的に  $-CO-F$  基だけがカルボキサミド基に転化される。新鮮な溶融グラニュールは、主に  $-CO-F$  基だけを含む。 $-CO-F$  末端基のカルボキサミド基への転化はアンモニア濃度に比例して進行する。このアンモニア濃度は、1リットル当たりアンモニア0.1g以上、好ましくは1リットル当たり0.3～250g(市販濃度溶液)である。それゆえ、アンモニア濃度は、——特定の用途に望まれる場合には——生成物中のカルボキサミド末端基とカルボキシル末端基の或る一定の比を設定するために使用できる。

【0015】本発明の目的のためには、アンモニア含有溶液は、アンモニアを遊離する化合物、例えば炭酸アンモニウムまたはカルバミド酸アンモニウム等の弱酸のアンモニウム塩の溶液でもよい。後処理に使用される適当なポリマーは、とりわけ、パーフルオロ化された熱可塑性プラスチック、例えばテトラフルオロエチレン単位75～99重量%と、これに加えて3～8個の炭素原子を有するパーフルオロオレフィン及び1～4個の炭素原子を含

むアルキル基を有するパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）からなる群から選択されるモノマーとを含むコポリマー、特にテトラフルオロエチレンと、ヘキサフルオロプロペン及び好ましくはパーフルオロ（*n*-プロピルビニルエーテル）とのコポリマーである。本発明方法は、テトラフルオロエチレン以外に、2種以上のモノマーを含むポリマーにも使用することができるが、好ましくは二元重合体（bipolymer）、特にパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）単位を含む二元重合体を使用できる。これらのコポリマーは、好ましくは、エーテル単位1～10重量％、特に1～5重量％、及びヘキサフルオロプロペン単位10～25重量％を含む。

【0016】コポリマーは公知の方法によって、特に水性媒体中で製造され、これらの方法は、例えば上記に引用した公報中に記載されている。これらの公報には、末端基の決定方法も記載されている。

【0017】

【実施例】以下の実施例は、本発明をより詳細に説明するものである。

#### 実施例1

テトラフルオロエチレン96.5重量％及びパーフルオロ（*n*-プロピルビニルエーテル）3.5重量％からなるコポリマーの新鮮な溶融グラニューール60gを、12.5重量％濃度水性アンモニア溶液700mlを含むステンレススチール製容器中に入れた。この混合物を室温下に8時間穏やかに攪拌した。次いで、生成物を、アンモニア溶液を吸引

し、そして乾燥空気を吹込むことによって乾燥した。この乾燥生成物は全く臭いがなく、すなわちそこには付着するフッ化水素は存在しなかった。

【0018】使用した溶融グラニューールは、 $10^6$ 個の炭素原子あたり65個の-COF基を含み、アミド基は含まなかった。本発明により得られた生成物は-COF基は含まず、 $10^6$ 個の炭素原子あたり67個のカルボキサミド基を含んでいた。ヨーロッパ特許出願公開第457 255号に示されているデータと対照的に、本発明により処理されたポリマーから製造した成形品は気泡を含まなかった。

【0019】以下の表1に、反応の半減期を評価するために、様々な処理時間の後にサンプルを採取した同様の実験の結果を示す。表1において：

——“実施例”の欄において、Sは出発材料を意味し、そしてC1及びC2は水を用いた比較実験を指す。

——“濃度”は、重量％で表した処理剤（表1の実験の場合はアンモニア）の濃度を指す。

——それぞれ $10^6$ の炭素原子を基準として示した末端基は、公知の方法でIR吸収によって測定した（ヨーロッパ特許第220 910号、第4頁；ヨーロッパ特許出願公開第457 255号、第4頁）。末端基の合計における矛盾は、分離されただけで間連づけられない基は“-COOH”とみなしていることに起因する。

——“HLP”は、一次反応の仮定の下での評価である、測定された半減期（時間(h)）である。

表1

実施例	濃度 [重量％]	時間 [h]	-COF	-COOH	-CONH <sub>2</sub>	HLP
S	0	0	65	42	0	
C1	0	3	60	42	0	65
C2	0	28	48	47	0	65
2	2.5	3	0	25	29	0.3
3	12.5	3	25	36	19	2.2
4	2.5	3	35	33	10	3.3

#### 実施例5及び6

実施例1と同様の方法を用いて処理したが、但し水性ア

ンモニア溶液の代わりに炭酸アンモニウムの水溶液を使用した。その結果を表2に示す。

表2

実施例	濃度 [重量%]	時間 [h]	-COF	-COOH	-CONH <sub>2</sub>	HLP
5	0.2	3	60	40	0	26
6	2	3	45	29	5	7

実施例7～12

以下の実施例は、アンモニア濃度及び処理温度を選択することによる可能な幾つかの態様を示す。この際の処理

は、-CO-F 基が、IRスペクトルにおいて実質的に消失するまで行った。

表3

実施例	濃度 [重量%]	温度 [℃]	時間 [h]	-CONH <sub>2</sub>
7	0.03	90	6	7
8	0.06	90	6	10
9	0.125	90	6	15
10	2.5	25	12	20
11	10	25	9	29
12	25	25	3	29

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゲルノート・レール

ドイツ連邦共和国、84508 ブルクギルヒ  
エン、シュナイプシュタインストラッセ、

6

(72)発明者 ルートウィヒ・マイヤー

ドイツ連邦共和国、84508 ブルクギルヒ  
エン、マドルストラッセ、8